

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-20119
(P2002-20119A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マ-ト* (参考) |
|---------------------------|------|--------------|-------------|
| C 0 1 G 1/00 | | C 0 1 G 1/00 | B 4 G 0 0 2 |
| 49/00 | | 49/00 | A 4 G 0 4 8 |
| 51/00 | | 51/00 | A 4 J 0 3 7 |
| C 0 9 C 1/00 | | C 0 9 C 1/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-201664 (P2000-201664)

(22) 出願日 平成12年7月3日 (2000.7.3)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 林 富雄

岡山県玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業株式会社内

(72) 発明者 金子 智之

岡山県玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業株式会社内

(72) 発明者 箕輪 光

岡山県玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色複合酸化物粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒色顔料として、特に黒色度に優れ、かつ粒度分布がシャープな黒色複合酸化物粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 鉄、銅、マンガン、コバルト、クロムの中より選ばれる少なくとも2種の元素を含む複合酸化物であって、かつマグネシウムを0.01~1質量%含むことを特徴とする、黒色複合酸化物粒子。マグネシウム塩を含む、鉄、銅、マンガン、コバルト、クロムの中より選ばれる成分の水溶液と、水酸化アルカリとを中和混合し、温度15~50℃、pH7~12の範囲で酸化することにより得られた前駆体を固液分離後、温度400~700℃にて加熱することを特徴とする黒色複合酸化物粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉄、銅、マンガン、コバルト、クロムの
中より選ばれる少なくとも2種の元素を含む複合酸化物
であって、かつマグネシウムを0.01~1質量%含むこと
を特徴とする、黒色複合酸化物粒子。

【請求項2】 鉄、銅、マンガン、コバルト、クロムの
中より選ばれる少なくとも2種の元素を含む複合酸化物
であって、鉄とマグネシウムを粒子全体の10~30質量%*

$$CV(\%) = (SEM観察による粒径の標準偏差(\mu m)) / (SEM観察に
よる個数平均粒径(\mu m)) \times 100 \dots (1)$$

【請求項4】 JIS K5101-1991に準拠し
た粉体の黒色度測定において、色差計によるL値が30
以下であることを特徴とする請求項1~3の何れかに記
載の黒色複合酸化物粒子。

【請求項5】 マグネシウム塩を含む、鉄、銅、マンガ
ン、コバルト、クロムの中より選ばれる成分の水溶液
と、水酸化アルカリとを中和混合し、温度15~50
℃、pH7~12の範囲で酸化することにより得られた
前駆体を固液分離後、温度400~700℃にて加熱す
ることを特徴とする黒色複合酸化物粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に塗料用、イン
キ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料とし
て好適であり、特に、カーボンブラック代替の非磁性ト
ナー用や高温混練を要するエンジニアリングプラスチッ
クの着色用に好適である、黒色度に優れ、かつ粒度分
布がシャープな黒色複合酸化物粒子及びその製造方法に
関する。

【0002】

【従来の技術】塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プ
ラスチック用等に用いられる黒色顔料は、黒色度、色
相、着色力、隠ぺい力等の特性に優れ、かつ安価である
ことが求められており、カーボンブラックやマグネタイ
トをはじめとする酸化鉄系顔料、その他複合酸化物顔料
が用途に応じて利用されている。

【0003】昨今、上記いずれの分野においても高性能
化、高品質化の要求はとどまるところがなく、例えば、
前記カーボンブラックにおいては、環境問題や人体に与
える影響等により、使用が差し控えられている。一方、
マグネタイトをはじめとする酸化鉄系顔料においては、
カーボンブラックのような問題は少ないものの、その黒
色性は含有されるFeO品位に左右され、しかも酸化に
より経時劣化を生じるという問題点がある。

【0004】上記問題点を改善する黒色顔料に関する技
術として、昨今各種無機成分を含有する複合酸化物系顔
料が注目されている。その代表例としては、特開平9-
124972号公報や特開平9-237570号公報が
挙げられる。該公報には、銅、クロム、鉄、マンガン等
からなる特定の群の中から選ばれた二種以上の金属を主

* 含み、かつ鉄とマグネシウムがモル比で $0.001 \leq \text{Mg}/\text{Fe} \leq 0.1$ であることを特徴とする請求項1記載の黒色複合酸
化物粒子。

【請求項3】 SEM観察による個数平均粒径が $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、かつSEM観察による粒度分布における下記式
(1)の変動係数CV値が40%以下であることを特徴とす
る請求項1又は2に記載の黒色複合酸化物粒子。

金属成分とする複合酸化物黒色顔料についての開示があ
り、これらの中でも結晶構造としてスピネル型あるいは
逆スピネル型の複合酸化物黒色顔料である銅とマンガン
を主金属成分とする複合酸化物黒色顔料等の開示があ
る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記技術のように顔料
の構成成分である複合酸化物粒子自体の黒色度を改善す
ることも重要であるが、複合酸化物粒子の粒度分布をシャ
ープにすることも黒色顔料に要求される特性上重要で
ある。その理由としては、いくら黒色度改善がなされた
前記代表的な公知技術の黒色顔料をもってしても、プロ
ードな粒度分布、つまり粗大粒子や微細粒子が多い複合
酸化物粒子であっては、安定した黒色度や着色力が得ら
れないばかりか、耐湿性や耐熱性等の耐環境特性でも劣
ってしまうからである。即ち、黒色度に優れていながら
も、粒度分布がよりシャープであることが、黒色顔料と
しての複合酸化物粒子に望まれているが、未だ満足なも
のは得られていないのが実情である。

【0006】従って、本発明の目的は、主に塗料用、イン
キ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料とし
て好適であり、特に黒色度に優れ、かつ粒度分布がシャ
ープな黒色複合酸化物粒子及びその製造方法を提供す
ることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等はただ単に黒
色度の改善にとどまらず、黒色複合酸化物粒子の粒度分
布の改善をも図るために必要な添加元素について鋭意検
討の結果、特定の元素を含む複合酸化物であって、しか
もこの複合酸化物中にマグネシウムを固溶させることに
より、黒色複合酸化物粒子の粒度分布が著しく改善でき
ることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】即ち、本発明の黒色複合酸化物粒子は、
鉄、銅、マンガン、コバルト、クロムの中より選ばれる
少なくとも2種の元素を含む複合酸化物であって、かつ
それらに加えてマグネシウムを0.01~1質量%含むこと
を特徴とする。また、本発明の黒色複合酸化物粒子の製
造方法は、マグネシウム塩を含み、かつ鉄、銅、マンガ
ン、コバルト、クロムの中より選ばれる少なくとも2種
の元素成分を含む水溶液と、塩基性水溶液とを中和混合

し、温度15～50℃、pH7～12の範囲で酸化することにより得られた前駆体を固液分離後、温度400～700℃にて加熱することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明の黒色複合酸化物粒子は、鉄、銅、マンガ、コバルト、クロムの中より選ばれる少なくとも2種の元素を含む複合酸化物であって、かつマグネシウムを0.01～1質量%含むことを特徴とする。

【0010】本発明の黒色複合酸化物粒子に含まれるマグネシウムは、アルカリ中和による水酸化鉄湿式酸化法における反応系に添加された場合、酸化鉄粒子の粒度分布をよく改善するので、酸化鉄粒子の黒色度に影響を与えることのない品位であることが重要であり、その含有量は0.01～1質量%である。

【0011】さらに、本発明の黒色複合酸化物粒子は、*

$$CV(\%) = (\text{SEM観察による粒度の標準偏差}(\mu\text{m})) / (\text{SEM観察による個数平均粒度}(\mu\text{m})) \times 100 \quad \dots \text{式(1)}$$

このCVは小さい程、酸化鉄粒子の粒度分布がシャープであり、酸化鉄粒子を黒色顔料用途に用いた際の諸特性、特に塗料特性の安定化が図れる。このCV値が40%を超える場合、粒度分布がブロード過ぎて、上記特徴を引き出すことが困難である。

【0013】また、本発明の黒色複合酸化物粒子は、JIS K5101-1991に準拠した粉体の黒色度測定において、色差計によるL値が30以下であると良く、好ましくは28以下、より好ましくは25以下である。このL値が30を超える場合、黒色顔料としての黒味が劣るため、好ましくない。

【0014】また、本発明の非磁性黒色複合酸化物粒子は、JIS K5101-1991に準拠した粉体の分散性測定において、フーバーマラー法にて作成された塗料を用いた際のグラインドメーターの値が50μm以下であることが好ましく、45μm以下であるとより好ましく、40μm以下であると最も好ましい。このグラインドメーターによる値が50μmを超える場合、黒色顔料としての分散性が劣るため、好ましくない。

【0015】また、本発明の非磁性黒色複合酸化物粒子は、色差計による反射率(60度)が70%以上であることが好ましく、75%以上であるとより好ましく、80%以上であると最も好ましい。この反射率が70%未満の場合、塗料化された際の塗膜の光沢性が劣るものとなる。

【0016】また、本発明の黒色複合酸化物粒子の形状は粒状(球状、六面体状、八面体状等)であれば特に限定されるものではない。また、本発明の黒色複合酸化物粒子は、各種用途に要求される特性改善を目的として、ケイ素、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデン、リン等を1種又は2種以上含有していても良い(上記成分については、

* 黒色度を考慮すると、鉄とマグネシウムを総量で10～30質量%含み、かつ鉄とマグネシウムがモル比で $0.001 \leq \text{Mg}/\text{Fe} \leq 0.1$ であると良い。また、鉄とマグネシウムの含有量が12～30質量%、かつ鉄とマグネシウムのモル比は $0.001 \leq \text{Mg}/\text{Fe} \leq 0.05$ が好ましく、鉄とマグネシウムの含有量が15～30質量%、かつ鉄とマグネシウムのモル比は $0.001 \leq \text{Mg}/\text{Fe} \leq 0.02$ がより好ましい。なお、鉄とマグネシウムのモル比が $0.1 < \text{Mg}/\text{Fe}$ の場合、黒色度が不良となる(後述する粉体の黒色度測定において、色差計によるL値が30を超える)。

【0012】また、本発明の黒色複合酸化物粒子は、SEM観察による個数平均粒径が $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、かつSEM観察による粒度分布における下記式(1)の変動係数CV値が40%以下であると良く、好ましくは35%以下であり、より好ましくは30%以下である。

原料中に随伴する不可避成分を利用することでもできる)。また、粒子表面上に、単独被覆もしくは複合被覆形態でケイ素、アルミニウム、鉄、マンガ、マグネシウム、銅、チタン、ニッケル、コバルト、亜鉛、クロム等の化合物(酸化物、含水酸化物、水酸化物、酸化水酸化物等)の1種又は2種以上を存在させても良い(上記成分については、原料中に随伴する不可避成分を利用することでもできる)。さらに、本発明の非磁性黒色複合酸化物粒子は、分散性を向上させるために、有機処理剤等による表面処理を施したものであっても良い。

【0017】なお、本発明の黒色複合酸化物粒子は、磁性粒子、非磁性粒子いずれであってもかまわないが、用途に応じて使い分けられれば良く、例えば非磁性トナー等に使用する際には非磁性粒子が好適である。ちなみに非磁性とは、具体的には外部磁場796kA/mにおける飽和磁化が $10 \text{ A m}^2 / \text{Kg}$ 以下の、実質的に磁化レベルが相当低い特徴を指す。

【0018】次に、本発明の黒色複合酸化物粒子の製造方法について述べる。本発明の黒色複合酸化物粒子の製造方法は、マグネシウム塩を含み、かつ鉄、銅、マンガ、コバルト、クロムの中より選ばれる少なくとも2種の元素成分を含む水溶液と、塩基性水溶液とを中和混合し、温度15～50℃、pH7～12の範囲で酸化することにより得られた前駆体を固液分離後、温度400～700℃にて加熱することを特徴とする。

【0019】本発明に用いる鉄、銅、マンガ、コバルト、クロム、及びマグネシウム原料は、可溶性塩、もしくは金属や金属酸化物を酸で溶解させたもの等が使用できる。また、塩基性水溶液も水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、炭酸ナトリウム等、強塩基、弱塩基にかかわらず、中和作用を有するものであれば特に限定されることはない。

【0020】まず、上記金属塩を所定の濃度に調整した水溶液と水酸化アルカリを混合し、中和、水酸化物を生成させた後、温度15～50℃、pH7～12を保持しながら、酸化反応を行う。この酸化反応は、酸素含有ガスで反応させても、過酸化水素水等の各種酸化剤を使用しても良い。

【0021】上記酸化反応時の温度を15～50℃に保持することは重要で、温度が低すぎると反応の進行が進まず、温度が高すぎると粒子核生成にバラツキが生じ、複合酸化物粒子の特性に悪影響を及ぼす。また、上記酸化反応時のpHを7～12に保持することも重要で、pHが低すぎると反応の進行が進まないのみならず、添加金属元素が粒子中に取り込まれにくくなるし、pHが高すぎると複合酸化物粒子の特性上の影響は少ないものの、コスト上不経済である。

【0022】こうして酸化反応により得られた複合酸化物粒子前駆体は、このままでは酸化が不十分であったりして安定した状態を維持できないので、常法の洗浄、濾過、乾燥、粉碎を経た後、400～700℃で熱処理する。この際の温度が低すぎると、複合酸化物の結晶性が低いことに起因すると目される黒度不良、特に青みの足りない複合酸化物粒子が生成し、温度が高すぎると、粒子の焼結が進み、凝集の多い複合酸化物粒子となる。この熱処理の際の雰囲気は、大気中か不活性ガス中かいずれでも良く、不活性ガス雰囲気とする場合、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等を用いることができる。

【0023】なお、本発明の黒色複合酸化物粒子は、前述のとおり磁性粒子、非磁性粒子いずれであってもかまわないが、磁性を制御するための具体的な方法としては、例えば500℃以上で熱処理時間を長くすれば磁性粒子を得やすく、500℃未満で処理時間を短くすれば非磁性粒子を得やすいので、用途に応じて組成を調整する等の方法を選択すれば良い。

【0024】

【実施例】以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。

【0025】〔実施例1〕硫酸マンガン5水塩417g、硫酸銅5水塩210g、硫酸第一鉄7水塩196g、硫酸マグネシウム7水和塩2.56gを温度25℃、6Lの水に投入、攪拌し、溶解した。一方、pHが12となるように固形水酸化ナトリウムを溶解した水酸化ナトリウム*

*水溶液13Lを用意した。次に、前記水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら、前記金属塩水溶液を徐々に添加し、pHが12となるように1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整した。この際に、液温は30℃を保持した。30分攪拌後、酸素ガスを0.2L/minで1時間吹き込んだ。その後、反応液の攪拌を続け、85℃まで昇温し、1時間保持した。1時間保持後、生成した複合酸化物粒子前駆体を常法の洗浄、濾過、乾燥、粉碎を行った後、大気中、550℃、2時間の焼成を行い、複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、下記の方法で諸特性を評価した。結果を表2に示す。

【0026】＜評価方法＞

(1) 各種元素含有率

サンプルを溶解し、ICPにて測定した。

(2) 粒径、CV値

SEM（走査型電子顕微鏡）で10万倍の写真を撮影し、200個の粒子のフェレ径を測定した。このデータをもとに、試料の個数平均粒径及び粒径の標準偏差を求め、式(1)により、CV値を求めた。

(3) 磁気特性

東英工業製振動試料型磁力計VSM-P7を使用し、外部磁場796kA/mにて測定した。

(4) 黒色度、反射率、グラインドメーター値

粉体の黒色度測定はJIS K5101-1991に準拠して行った。試料2.0gにヒマシ油1.4ccを加え、フーバー式マラーで練りこむ。この練り込んだサンプル2.0gにラッカー7.5gを加え、さらに練り込んだ後これをミラーコート紙上に4milのアブリケーターを用いて塗布し、乾燥後、色差計（東京電色社製、カラーアナライザーTC-1800型）にて、黒色度（L値）及びムラカミ式GLOSS METER（GM-3M）による60度の反射率を測定した。また、上記作成塗料を100μmのグラインドメーターを用いてグラインドメーター値を測定した。

【0027】〔実施例2～4、比較例1～4〕表1に示すように添加する金属塩投入量を変更した以外は、実施例1と同様の方法で複合酸化物粒子を得た。得られた複合酸化物粒子について、実施例1と同様に諸特性を評価した。結果を表2に示す。

【0028】

〔表1〕

| | MnSO ₄ ・5H ₂ O 投入量(g) | CuSO ₄ ・5H ₂ O 投入量(g) | FeSO ₄ ・7H ₂ O 投入量(g) | CeSO ₄ ・7H ₂ O 投入量(g) | Cr(NO ₃) ₃ ・9H ₂ O 投入量(g) | MgSO ₄ ・7H ₂ O 投入量(g) |
|------|--|--|--|--|--|--|
| 実施例1 | 417 | 210 | 196 | | | 2.56 |
| 実施例2 | | | 328 | | 919 | 21 |
| 実施例3 | 13 | 5 | 287 | 371 | 69 | 1.3 |
| 比較例1 | 429 | 208 | 177 | | | 0.02 |
| 比較例2 | 404 | 183 | 244 | | | 6 |
| 比較例3 | | | 353 | | 946 | 0.02 |
| 比較例4 | | | | 285 | 887 | 128 |

【0029】

〔表2〕

| | Mn 品位 (質量%) | Cu 品位 (質量%) | Co 品位 (質量%) | Cr 品位 (質量%) | Fe 品位 (質量%) | Mg 品位 (質量%) | Mg/Fe モル比 | SEM 平均粒径 (μm) | SEM測定 標準偏差 (μm) | CV値 (%) | 796A/m ² の ($\mu\text{m}^2/\text{kg}$) | L値 | グランド メーター値 (μm) | 反射率 (%) |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------------|------------|---|------|------------------------------------|------------|
| 実施例1 | 27.7 | 21.2 | — | — | 15.5 | 0.1 | 0.015 | 0.000 | 0.007 | 21.3 | 4.5 | 20.8 | 25 | 80 |
| 実施例2 | — | — | — | 48.4 | 25.5 | 0.87 | 0.076 | 0.000 | 0.006 | 20.0 | 3.5 | 23.4 | 25 | 90 |
| 実施例3 | 1.2 | 0.5 | 20.5 | 3.5 | 25.9 | 0.05 | 0.004 | 0.043 | 0.012 | 25.0 | 5.8 | 19.5 | 20 | 85 |
| 比較例1 | 28.5 | 20.8 | — | — | 14 | 0.0005 | <0.001 | 0.059 | 0.025 | 42.4 | 8.5 | 20.1 | 30 | 72 |
| 比較例2 | 26.5 | 18.5 | — | — | 27.1 | 0 | — | 0.005 | 0.008 | 23.2 | 3.5 | 32.1 | 35 | 72 |
| 比較例3 | — | — | — | 48.2 | 27.2 | 0.0007 | <0.001 | 0.078 | 0.006 | 19.2 | 4.9 | 20.6 | 20 | 75 |
| 比較例4 | — | — | 24.2 | 45.5 | — | 5 | — | 0.105 | 0.042 | 42.2 | 5.2 | 25.1 | 35 | 70 |

【0030】表2からも明らかとなおり、実施例の複合酸化物粒子は、L値が十分に低く、黒色度に優れ、かつCV値が低く、粒度分布がシャープであることがうかがえる。また、グランドメーター値が低く、反射率が高く、分散性にも優れている。これに比べ、比較例の複合酸化物粒子は、L値が高く、黒色度が劣るのみならず、CV値が高く、粒度分布もブロードで、分散性も不良で黒色顔料としての性能が低いことがうかがえる。

【0031】

*【発明の効果】本発明に係わる黒色複合酸化物粒子は、黒色度に優れており、かつ特定の元素を含む複合酸化物中にマグネシウムを固溶させることにより、黒色複合酸化物粒子の粒度分布が著しく改善されていることから、塗料用、インキ用、トナー用、ゴム・プラスチック用の黒色顔料として好適である。特に、カーボンブラック代替の非磁性トナー用黒色顔料や高温混練を要するエンジニアリングプラスチックの着色用黒色顔料に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G002 AA06 AB02 AE01
4G048 AA05 AB02 AB05 AC05 AD04
AE05
4J037 AA15 AA19 AA30 CA10 DD05
EE17 EE19 EE26 EE33 EE43
EE44 EE46 EE47 FF05